알칼리와 열처리에 의한 면직물의 감즙염색 발색효과

김옥수 · 장정대

부산대학교 의류학과

Effect of Color Developing by Alkali and Heating of Cotton Fabrics Dyed with Persimmon Extract

Ok Soo, Kim and Jeong Dae, Jang

Dept. of Clothing and Textiles, Pusan National University; Busan, Korea

Abstract : The purpose of this study is to improve the method of color developing with alkali solution as a promotor of color developing for feasible use. Cotton fabric was dyed with persimmon extract ranged with 0~3% alkali component with 5 types of strong to mild alkali solution. Heat treatment for color developing was applied to fabric dyed with persimmon extract and alkali mixing solution. Tests were carried out to analyze the change of surface color; ΔE_{ab}^* , and water repellent of the dyed cotton fabric. The alkali mixing sample showed higher ΔE_{ab}^* value than control one without alkali mixing on the base of dyed fabric due to high color developing by alkali in the initial step of dyeing process. As alkali concentration increased, deeper dark color appeared on the fabric. The fabric color was changed to more dark in the application of sodium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate in the initial step of dyeing process but color was not changed by increased heating time. However, the fabric showed a slight dark color with sodium acetate and more color change than that of the fabric dyed with persimmon extract without alkali. Therefore, sodium acetate seemed to a suitable promotor for color developing in persimmon extract dyeing. Property of water repellent was showed after color developing by heating with low concentration of alkali treatment.

Key words: persimmon extract, color developing, cotton, alkali, promotor of color developing

1. 서 론

감즙 염색은 제주지역을 중심으로 보편화되었으며, 주로 꽃 감으로 면직물에 염색하여 갈옷으로 제품화되어 제주 특산품으로 널리 보급되고 있다(이혜자, 한영숙, 2004). 천연염색에 관심이 많아진 근래에 와서 청도, 상주, 문경 등의 감생산지를 중심으로 감즙이 많이 공급되고 있고, 감즙 특유의 향균 및 소취(한영숙, 2005; 허만우 외, 2008), 냉감(남윤자, 홍명화, 1986) 등의 특성 때문에 감즙 염색 직물의 유통이 이들 지역을 중심으로 전국적인 확산추세를 보이고 있다. 나아가서 감물패션(감즙 염색된 소재로 만들어진 패션)의 유행은 친환경, 친천연섬유 의미와 함께 더욱 하이패션화와 기능성화 되고, 또 복합염색을 통한 다양한 색상을 연출할 수 있게 됨에 따라 매우 일반적 현상으로 확산되고 있는 것으로 보인다.

감 열매는 9-15%의 당분과 만니트, 펙틴, 트리테르페노이드, 아스콜빈산 및 색소성분인 delphinidin, xanthophyll, (α ,

β)-carotene과 짙은맛의 요인인 탄닌질로 구성되어 있다(임용진, 2000). 감즙 염색은 감 중에 포함되어 있는 탄닌이 섬유에 부착된 후 건조되면서 산화되어 염색효과가 나타나며, 이때의 탄닌은 다수의 하이드록실기(-OH)를 가지고 있는(Matsuo & Ito, 1978; Nakatsubo et al., 2002) 폴리페놀류로서 셀룰로스 섬유 및 단백질섬유인 견, 양모의 아마이드 결합(-CONH-), 아미노기(-NH₂), 카르복실기(-COOH)와 결합이 용이하다(한영숙 외, 2006). 이 과정에서 일광은 발색에 필수적으로 사용되어 왔다.

지금까지의 감즙 염색 및 발색 메커니즘은 감즙 중의 폴리페놀류를 성분으로 하는 축합형 탄닌 성분이 섬유에 처리된 후 일광(자외선), 산소, 효소 등에 산화 축합되어 proanthocyanidine을 형성하여 갈색으로 발색된다(한영숙 외, 2004). 온도 요인도 중요한 요인임이 확인 되었다(김옥수, 장정대, 2009; 임용진, 2000; 정종석 외, 2008).

감즙은 섬유에 부착하여 건조하기 시작하면서 발색하는 산화발색 메커니즘을 가지고 있으므로 발색시스템이 매우 중요한 역할을 감당할 수밖에 없는 구조를 가지고 있기 때문에 다른 천연염료의 염색성과는 매우 다른 측면을 가진다.

일광에 의한 발색은 전통적으로 사용되어온 가장 일반적이고 대표적인 방법이지만 날씨에 따라 7일에서 10일정도의 시간이

Corresponding author; Jeong Dae, Jang
Tel. +82-51-510-2842, Fax. +82-51-583-5975
E-mail: jdjang@pusan.ac.kr

걸리고 장소가 필요하다보니 단시간에 대량의 염색을 어렵게 하는 요인으로 작용하고 있다. 그러므로 산업화의 측면에서 단 시간에 기계에 의한 대량생산을 하기 위해서는 자연일광을 대체할 수 있는 발색방법이 개발되어야 할 필요성이 있었다. 그 일환으로 자외선에 의한 발색(임용진, 2000; 한영숙 외, 2004; 이혜자, 한영숙, 2004)에서 8~15시간의 자외선조사로 발색이 완료되는 결과를 보였다. 또한 열에 의한 발색(정종석 외, 2008; 김옥수, 장정대, 2009)에 있어서는 조건 설정에 따라 60분 이내에 발색이 완료되는 결과를 보임에 따라 문제된 발색 시간의 단점을 해결해 줄 새로운 방안이 될 것으로 보인다. 이 방법에 기초한 것은 기존의 텐터기를 이용하여 발색하는 것으로 실용화되어 있다.

한편, 감즙 염색에 있어서 발색방법이 다르면 산화발색 경로가 다르기 때문에 발색된 직물의 표면색이 다르게 나타나는 결과는 당연하다 할 것이다. 여기에서 감즙 탄닌의 금속매염제에 의한 발색, 알칼리 처리에 따른 발색의 경우도 당일, 즉시 발색이라는 측면과 발색의 방법의 차이에서 오는 색상의 다양화라는 차원에서 본다면 실용화 및 상업화를 위한 이들에 대한 구체적인 연구도 필요하다고 생각된다.

이에 대한 연구로서 매염제의 활용(박덕자, 1998; 임용진, 2000)연구가 있고, 장흥기 외(2007)는 매염제로서 철매염제와 알칼리 조제인 소석회를 사용하여 처리한 다음 자외선으로 발색시켜 표면색의 변화를 검토한 결과, 처리직후 발색의 정도가 일광발색 8일 정도에 상당하고 연이은 자외선에 의한 발색에서 표면색 변화 폭이 좁게 나타났다. 이 결과는 염색 후 제품사용 중의 발색으로 인한 변색 범위가 좁아지는 것을 의미한다. 따라서 매염제 또는 조제에 의한 발색으로 색상의 다양화와 함께 기계에 의한 대량염색과 발색 가능성을 볼 수 있을 것으로 생각된다. 윤석한(2009)은 염료의 구조변형, 직물의 물성 저하 우려가 있으나 적절한 범위에서 알칼리제, 열 등에 의한 산화발색이 가능함을 보였으며, 또 과일즙을 사용과 발색촉진제, 열 발색 등을 혼용한 발색의 결과도 보고하고 있다.

감즙 염색에 있어서 긴 시간의 발색과정은 사염의 경우, 공정상 많은 어려움을 가지게 되나 당일 또는 즉시 발색이 가능하다면, 사염의 문제도 해결될 수 있는 문제이다. 특히 알칼리 조제에 의한 조제발색에 대한 연구는 일반적으로 공방현장에서 소석회 등의 알칼리 발색을 많이 사용하는 현상에 비해 구체적인 연구는 매우 적은 편이다. 따라서 본 연구에서는 몇 가지 알칼리를 선택하고 이를 세 종류의 농도로 감즙과 혼합한 염색욕에서 면직물을 염색하여 알칼리 발색을 시도한 후, 알칼리 발색의 특성을 파악하고 이를 더욱 명확하게 하고자 열발색을 실시하였다. 이 과정에서 표면색의 변화를 중심으로 알칼리를 혼합하지 않은 감즙 염색 면직물의 열발색 시료와 비교 검토하여 알칼리 종류와 농도가 발색에 미치는 영향을 파악하였다. 이를 통하여 감즙 염색의 산업화에 필요한 기초 정보를 확보하고자 한다.

Table 1. Characteristics of fabric

Fabric	Weave	Fabric count (yarns/inch)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Cotton 100%	Plain	70×66	162	0.40

2. 실험방법

2.1. 시료

실험에 사용된 직물 시료는 시판 면직물을 정련 표백하여 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

2.2. 면직물에 대한 감즙의 처리

감즙은 2010년 8월 중순, 청도 반시를 채취하여 깨끗이 씻은 감을 감즙 기계로 갈아 착즙한 것으로 4°C를 유지하도록 설계된 저온 창고에 9개월간 저장 발효 시킨 것을 사용하였다. 이때 사용된 감즙의 pH는 3.88이었다.

알칼리는 sodium hydroxide(NaOH), sodium carbonate anhydrous(Na₂CO₃), potassium carbonate anhydrous(K₂CO₃), sodium acetate trihydrate(CH₃COONa·3H₂O), ammonium acetate(CH₃COONH₄)로서 시약급을 사용하였다. 알칼리를 감즙 100 ml당 각각 1 g, 2 g, 3 g을 넣어 믹서기로 충분히 혼합한 감즙을 염색원액으로 하였고, 그 조건에 따라 Table 2에 나타난 바와 같이 시료번호를 부여하였다. 직물을 감즙 원액에 액비 1: 40에서 10분간 전통방식으로 손으로 주물러 염색하고 흐르지 않을 정도로 짜고 처리액이 고르게 분포하도록 두드리고 평평하게 펴서 실험실에서 2일간 건조하여 실험에 사용하였다(이하 알칼리 발색이라 칭함). 이를 열 발색에도 사용하였다.

2.3. 열 발색 조건

염색된 직물을 140°C의 온도에서 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70분 동안 열처리 발색을 Flat Bed Press(Type-FB2)(Daiei Kagakuseiki Seisakusho, Ltd. Kyoto, Japan)를 사용하여 시행하였다(이하 열 발색이라 칭함).

Table 2. Sample no. according to alkali mixing condition in persimmon extract solution

Alkali	Weight for mixing per 100 ml persimmon extract solution		
	1 g	2 g	3 g
without alkali	H(without alkali)	-	-
Sodium hydroxide	S1	S2	S3
Sodium carbonate	S4	S5	S6
Potassium carbonate	S7	S8	S9
Sodium acetate	S10	S11	S12
Ammonium acetate	S13	S14	S15

2.4. 발색성 측정

표면색과 색차를 측정하여 발색의 경향을 파악하였다.

색차계 Spectrophotometer CM-508i(Minolta, co., Ltd, Japan)를 이용하여 L^* , a^* , b^* 의 값을 측정하고 이들 값으로부터 ΔE^*_{ab} 값을 다음 식에 의해 산출하였다.

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

또한 Munsell의 색의 3축성치 H, V/C를 구하였다.

2.5. 발수도 측정

Spray 법(KS K 0590)에 의하여 3회 측정하여 판정하였다. 알칼리 발색의 효과를 좀 더 미세하게 검토하기 위해 흡수성 측정법인 적하법(AATCC Test Method 39)에 준하여 0.1 ml의 물방울을 시료에 떨어뜨리고 시료 표면에 흡수되어 물의 반사가 적어질 때까지의 시간을 체크하였다.

3. 결과 및 고찰

알칼리 발색 방법에는 본 연구에서와 같이 감염에 알칼리를 혼합하여 염색하고 충분히 건조하는 방법과 감염을 직물에 염색하고 충분히 건조한 후 알칼리 액으로 후처리하고 건조하는 방법을 생각해 볼 수 있지만 일목으로 염색물을 얻기 위해 전자의 방법을 선택하였다. 일반적으로 감염으로 염색할 때는 유기매염제로 사용되는 탄닌류가 감염 속에 함유되어 있기 때문에 매염을 하지 않는 경우가 많다. 그러나 감염으로 염색할 때 매염을 하는 이유는 섬유와 염료를 고착시키는 목적 외에 농색을 얻기 위해서나 다양한 색상을 얻으려는 목적으로 매염을 행하기도 한다.

Table 3에는 알칼리를 첨가하지 않은 감염으로 염색하고 70분간 열발색 과정 중의 표면색과 색차의 변화를 나타내었고, Table 4에는 알칼리를 첨가한 감염으로 염색하여 알칼리 발색된 직물의 표면색과 색차를 표시하였다. 또 이들 결과를 바탕으로 열발색 시료와 알칼리 종류와 첨가량에 따른 알칼리 발색 시료의 a^* , b^* 값의 추이를 Fig. 1에 도시하였다.

3.1. 감염 염색 면직물의 열 발색과 감염과 알칼리의 혼합 염색 면직물의 알칼리 발색 비교

먼저, Table 3에서 열발색 시료의 감염 염색 면직물은 열 발색이 진행됨에 따라 L^* 값은 75.43에서 52.31로 감소하여 점차 어두워지고 있으며 a^* 값이 상대적으로 많이 증가하고, b^* 값도 증가하여 붉은 색이 더 짙어지고, 황색도 증가하는 방향으로 발색됨을 알 수 있다. 면셀 색상은 YR계에서 점차 R의 방향으로 진행되어 색상환의 시계방향 반대 방향으로 시프트 하는 경향이고, 면셀 명도 V값은 감소하지만 채도 C값은 증가하여 미염색 면직물에 대한 색차36.78을 보이고 있다. 이러한 표면색 변화는 감염 염색의 일반적 발색 경향과 일치한다. 이를 알칼리 발색 시료와 a^* , b^* 값을 비교해보면, a^* 값이 상대적으로 크

Table 3. L^* , a^* , b^* , H V/C color system and ΔE^*_{ab} of cotton fabrics dyed with persimmon extract(H) according to heating time(min) at 140°C.

Sample	Time (Min)	L^*	a^*	b^*	H V/C	1) ΔE^*_{ab}	2) ΔE^*_{ab}
	0	75.43	3.17	8.65	8.2YR 7.43/1.47	-	12.80
	5	69.85	6.92	11.19	5.2YR 6.87/2.33	7.19	19.64
	10	65.62	8.82	11.76	3.7YR 6.45/2.73	11.74	23.93
	20	62.14	9.68	11.36	2.7YR 6.10/2.81	15.04	26.93
H	30	59.74	10.29	11.58	2.4YR 5.86/2.93	17.48	29.28
	40	57.26	10.71	11.02	1.8YR 5.61/2.96	19.81	31.37
	50	55.55	11.22	11.46	1.8YR 5.44/3.08	21.63	33.20
	60	53.89	11.45	11.38	1.6YR 5.28/3.11	23.24	34.72
	70	52.31	12.75	12.09	1.2YR 5.13/3.39	25.26	36.78

1) ΔE^*_{ab} : on the base of dyed fabric

2) ΔE^*_{ab} : on the base of undyed fabric

고 b^* 값은 염기성이 큰 시료와 작은 시료의 중간에 위치하고 있어서, 적색 기미를 더 가지고 있다. 색상이 염색 후 8.2YR에서 발색 후 1.2YR로 변화 되었다.

다음에, 알칼리 발색의 표면색 변화 추이를 보면, Fig. 1에서 보이는 것처럼 크게 세 영역을 확인할 수 있는데, 알칼리 발색 시료의 알칼리 성질측면에서 염기성이 상대적으로 큰 것(S1~S9)과 작은 것(S10~S15)으로 두 그룹, 열 발색인 H시료의 부분으로 나누어 볼 수 있다.

3.1.1. 염기성이 상대적으로 큰 시료(S1~S9)의 알칼리 발색

Fig. 1에서 전반적으로 보면 S1~S9시료는 염기성이 작은 시료(S10~S15)와 H시료보다 b^* 값이 크게 나타나서 황색기미를 더 많이 가지고 있다. 각 알칼리의 농도가 증가함에 따라 a^* , b^* 값도 증가하고 있는데, 각 알칼리의 낮은 농도 시료인 S1, S4, S7은 a^* , b^* 값이 가장 작고, 중간 농도인 S5, S8은 중간을, 높은 농도인 S3, S6, S9는 가장 큰 편으로 나타나고 있다. S2는 중간 농도이나 강알칼리이므로 알칼리 발색이 S6수준으로 이루어졌음을 알 수 있다. 그러나 H시료와 비교할 때 b^* 값은 크나 a^* 값은 작고 Table 4에서 보는 바와 같이 L^* 값이 많이 감소하여 황색기미가 더 많으면서 어두운 색으로 발색됨이 확인 된다.

강알칼리인 S1~S3시료는 알칼리 농도가 증가할수록 열 발색 시료에 비해 L^* 값이 많이 감소하여 각각 62.52, 50.85, 49.32를 나타내고, 면셀 명도 V값은 더욱 감소하고 채도 C값은 증가하여 발색 정도가 상당히 진척된 것으로 나타남을 알 수 있다. 여기에서 미염색 면직물에 대한 ΔE^*_{ab} 값이나 L^* 값만을 고려해 보면 S1은 H시료의 열 발색 20분 발색에 상당하고, S2, S3는 70분 발색을 넘어 선 것으로 나타났다. 이것은 이 실험의 범위에서는 알칼리 발색만으로 열 발색 이상의 색상 변화를 유도할 수 있다는 것을 의미한다.

약알칼리인 S4~S6시료는 알칼리 농도가 증가할수록 열 발색

Table 4. L^* , a^* , b^* , H V/C color system and ΔE_{ab}^* of cotton fabrics dyed with mixing solution of persimmon extract and alkali according to alkali

Sample	Solution pH	L^*	a^*	b^*	H V/C	2) ΔE_{ab}^*
S1	10.38	62.52	4.33	15.37	9.9YR 6.13/2.44	27.11
S2	12.45	50.85	7.90	19.25	8.7YR 4.99/3.32	39.57
S3	12.66	49.32	8.77	19.99	8.4YR 4.86/3.49	41.41
S4	7.37	65.46	4.33	13.58	9.1YR 6.43/2.21	23.73
S5	9.14	59.36	5.76	17.30	9.4YR 5.83/2.85	31.01
S6	9.70	54.13	7.74	19.28	8.7YR 5.32/3.32	36.77
S7	6.96	67.33	4.86	13.49	8.5YR 6.62/2.27	22.29
S8	8.40	60.46	5.28	16.50	9.4YR 5.93/2.69	29.58
S9	9.45	54.71	7.44	19.53	8.9YR 5.37/3.31	36.36
S10	4.74	72.83	4.04	8.99	7.3YR 7.16/1.63	15.21
S11	5.07	71.95	4.06	9.32	7.4YR 7.07/1.67	16.10
S12	5.29	70.82	3.87	9.57	7.8YR 6.96/1.67	17.10
S13	5.04	73.80	4.22	9.14	7.0YR 7.26/1.69	14.60
S14	5.42	72.27	4.57	9.00	6.4YR 7.11/1.72	15.81
S15	5.59	72.08	4.51	9.29	6.8YR 7.09/1.74	16.10

2) ΔE_{ab}^* : on the base of undyed fabric

시료에 비해 L^* 값이 감소하여 각각 65.46, 59.36, 54.13을 나타내고, ΔE_{ab}^* 값이나 L^* 값만으로 비교할 때 S4는 H시료의 10분, S5는 30분, S6은 70분 발색에 상당한 것으로 나타나고 있다.

또 다른 약알칼리인 S7~S9시료는 마찬가지로 알칼리 농도가 증가할수록 열 발색 시료에 비해 L^* 값이 감소하여 각각 67.33, 60.46, 54.71을 나타내고, ΔE_{ab}^* 값이나 L^* 값만을 기준으로 볼 때 S7은 H시료의 10분, S8은 30분, S9는 70분 발색에 상당한 것으로 나타나고 있다. 따라서 염기성이 비교적 큰 알칼리 발색에서는 S2, S3, S6, S9는 알칼리 발색만으로 H시료 70분의 발색에 상당하고 황색기미가 있는 어두운색으로 발색되는 것으로 나타났다. 이는 알칼리 발색이 열 발색을 대체할 수 있으며, 알칼리의 농도를 적절한 수준으로 조절하면 일반 염료처럼 발색과정을 거치지 않고 염색 후 바로 사용하는 수단이 될 수 있다. 즉 감즙의 일반 염료화 가능성을 열어 보이는 의미 있는 결과로 해석된다.

3.1.2. 염기성이 상대적으로 작은 시료(S10~S15)의 알칼리 발색

시료(S10~S15)는 모두 L^* 값과 ΔE_{ab}^* 값이 H시료의 5분미만의 발색 수준으로 나타났고, a^* , b^* 값이 상대적으로 가장 작아 약간 어두운 색을 나타내고 있다. 또 알칼리 농도의 증가에도 변화 값이 적음이 Fig. 1에 잘 나타나 있다. 이는 염기성이 약하여 알칼리 발색에는 큰 영향을 미치지 못하기 때문으로 보인다. 감즙에 알칼리를 혼합하였을 때의 pH 범위가 4.74~5.59를 나타내었데, 이 시료의 농도 범위에서는 발색에 충분한 영향을 못 미친 것으로 생각된다.

Fig. 1. Effect of theating color developng(H) and alkali color developing on the color coordinates of cotton fabrics dyed persimmon extract.

3.2. 열발색(H)시료와 알칼리 발색 후의 열 발색 비교

감즙 염색물은 염색 후 산화 발색으로 계속 발색이 진행되기 때문에 제품을 만들어 유통되었을 때도 발색되어 점점 짙은 색으로 변색되기 때문에 제품관리상의 어려움이 많다. 이 또한 현재의 소비자들은 감즙 염색의 특성으로 인식하고 수용하는 단계에 있으므로 장점으로 파악할 수도 있으나 이를 극복하기 위한 연구가 필요하다.

일반적으로 감즙의 염색물은 발색 시 L^* 값이 감소하여 가고 ΔE_{ab}^* 와 채도 C값이 공통으로 가장 큰 값이 되었을 때의 시점에서 발색의 최고점이 된다. 이어 퇴색 시에는 반대로 L^* 값이 증가하고 ΔE_{ab}^* 와 채도 C값이 공통으로 감소하는 과정을 거치면서 탈색된다. 이는 결국 감즙 염색 제품의 사용 중의 변색 문제와 관련이 있다. 따라서 알칼리 발색시료로 열 발색을 진행하여 열발색 H시료와 비교함으로써 알칼리 발색의 특성을 좀 더 명확하게 하고자 하였고, 표면색변화와 색차를 조사한 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 발색이 진행됨에 따른 H시료의 표면색 변화는 전반적으로 L^* 값의 감소, a^* , b^* 값의 증가와 명색 V값의 감소, 채도 C의 증가를 가져오는 감즙 발색의 일반적 경향을 보이는 반면에, 알칼리 발색 시료의 열 발색에 있어서는 일반적 경향과는 그 양상이 약간 다르게 나타나고 있다. (S1~S9)와 (S10~S15) 두 그룹으로 나누어 볼 수 있고, 이들 표면색 변화 추이를 요약하여 Table 6에 나타내었다.

Table 6에서 나타난 수치의 값이 작을수록 표면색 변화가 적다는 것을 의미한다. 전반적으로 살펴보면, L^* 값은 모두 감소하나 그 감소폭에 있어서 (S1~S9)의 감소폭이 작고, (S10~S15)의 감소폭은 상대적으로 약간 크게 변화 되었다. 또 (S1~S9)의 경우, 동일 알칼리에서는 농도가 큰 시료가 변화폭이 작다. (S10~S12)는 농도가 클수록 변화폭이 크며, (S13~S15)는 별 차이가 없다.

a^* 값은 모두 증가하지만 증가 폭이 (S1~S9)는 작고, (S10~S15)는 상대적으로 약간 크게 변화 되었다. 또 (S1~S9)의

Table 5. Effect of heating color developing(at 140) on L* a* b*, H V/C color system and ΔE_{ab}^{*} of cotton fabrics dyed with persimmon extract(H) and with the mixing solution of persimmon extract and alkali(S1~S15) according to heating time(min.)

Sample	Time (Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1) ΔE_{ab}^{*}	2) ΔE_{ab}^{*}
H (Without alkali)	0	75.43	3.17	8.65	8.2YR	7.43/1.47	-	12.80
	5	69.85	6.92	11.19	5.2YR	6.87/2.33	7.19	19.64
	10	65.62	8.82	11.76	3.7YR	6.45/2.73	11.74	23.93
	20	62.14	9.68	11.36	2.7YR	6.10/2.81	15.04	26.93
	30	59.74	10.29	11.58	2.4YR	5.86/2.93	17.48	29.28
	40	57.26	10.71	11.02	1.8YR	5.61/2.96	19.81	31.37
	50	55.55	11.22	11.46	1.8YR	5.44/3.08	21.63	33.20
	60	53.89	11.45	11.38	1.6YR	5.28/3.11	23.24	34.72
S1 (NaOH) (1 g)	70	52.31	12.75	12.09	1.2YR	5.13/3.39	25.26	36.78
	0	62.52	4.33	15.37	9.9YR	6.13/2.44	-	27.11
	5	55.42	4.72	12.76	8.9YR	5.42/2.16	7.57	32.17
	10	52.67	5.32	12.46	8.3YR	5.15/2.21	10.32	34.68
	20	50.62	5.86	12.03	7.6YR	4.95/2.22	12.45	36.53
	30	49.02	6.28	11.83	7.1YR	4.79/2.22	14.09	38.04
	40	47.86	6.92	12.19	6.6YR	4.68/2.33	15.22	39.35
	50	47.05	7.42	12.48	6.3YR	4.61/2.41	16.04	40.28
S2 (NaOH) (2 g)	60	46.08	7.75	12.54	6.0YR	4.52/2.45	17.03	41.27
	70	45.26	7.80	12.26	5.8YR	4.44/2.41	17.88	41.97
	0	50.85	7.90	19.25	8.7YR	4.99/3.32	-	39.57
	5	48.56	7.48	17.87	8.7YR	4.77/3.06	2.71	40.86
	10	47.43	7.58	17.51	8.6YR	4.65/3.01	3.85	41.74
	20	46.52	7.82	17.31	8.4YR	4.57/3.00	4.75	42.52
	30	45.94	8.14	17.24	8.1YR	4.51/3.02	5.31	43.08
	40	45.52	8.47	17.31	7.9YR	4.47/3.06	5.70	43.55
S3 (NaOH) (3 g)	50	45.29	8.74	17.33	7.7YR	4.45/3.09	5.94	43.81
	60	44.98	9.02	17.47	7.5YR	4.42/3.14	6.24	44.20
	70	44.49	9.10	17.30	7.4YR	4.38/3.12	6.76	44.60
	0	49.32	8.77	19.99	8.4YR	4.86/3.49	-	41.41
	5	47.54	8.26	19.66	8.8YR	4.67/3.35	1.88	42.69
	10	47.07	8.33	19.78	8.8YR	4.63/3.37	2.30	43.17
	20	46.19	8.46	19.65	8.7YR	4.54/3.35	3.16	43.91
	30	45.76	8.63	19.69	8.6YR	4.50/3.37	3.58	44.34
S4 (Na ₂ CO ₃) (1 g)	40	45.35	8.87	19.89	8.6YR	4.46/3.41	3.97	44.83
	50	45.30	9.06	19.96	8.4YR	4.46/3.44	4.03	44.94
	60	44.99	9.15	20.03	8.3YR	4.43/3.45	4.35	45.26
	70	44.70	9.12	19.82	8.3YR	4.40/3.42	4.64	45.42

1) ΔE_{ab}^{*} : on the base of dyed fabric2) ΔE_{ab}^{*} : on the base of undyed fabric

경우, 동일 알칼리에서는 농도가 큰 시료가 변화폭이 작다.

b*값은 (S1~S9)는 감소하는데 동일 알칼리에서는 농도가 큰 시료의 감소폭이 작다. (S10~S13)는 미세한 증감으로,

Table 5. Continued

Sample	Time (Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1) ΔE_{ab}^{*}	2) ΔE_{ab}^{*}
S4 (Na ₂ CO ₃) (1 g)	0	65.46	4.33	13.58	9.1YR	6.43/2.21	-	23.73
	5	54.49	5.54	9.60	5.6YR	5.32/1.93	11.73	32.12
	10	51.38	6.12	9.00	4.5YR	5.01/1.95	14.91	35.01
	20	48.07	6.67	8.79	3.9YR	4.70/1.96	18.19	38.23
	30	46.36	7.19	8.93	3.6YR	4.53/2.03	19.86	40.00
	40	44.88	7.59	9.05	3.4YR	4.39/2.07	21.32	41.52
	50	43.97	8.03	9.28	3.2YR	4.30/2.15	22.23	42.52
	60	42.78	8.33	9.53	3.2YR	4.19/2.19	23.38	43.77
S5 (Na ₂ CO ₃) (2 g)	70	41.67	8.28	9.33	3.2YR	4.08/2.15	24.49	44.79
	0	59.36	5.76	17.30	9.4YR	5.83/2.85	-	31.01
	5	55.09	6.15	16.01	8.8YR	5.40/2.73	4.48	34.06
	10	52.27	6.58	15.45	8.4YR	5.12/2.71	7.37	36.39
	20	51.58	6.96	15.36	8.1YR	5.05/2.75	8.11	37.04
	30	50.34	7.46	15.30	7.7YR	4.93/2.80	9.39	38.23
	40	48.85	7.94	15.28	7.3YR	4.79/2.83	10.92	39.66
	50	48.86	8.37	15.63	7.1YR	4.79/2.93	10.95	39.87
S6 (Na ₂ CO ₃) (3 g)	60	47.27	8.73	15.51	6.8YR	4.64/2.93	12.58	41.34
	70	46.46	8.86	15.36	6.6YR	4.56/2.91	13.41	42.05
	0	54.13	7.74	19.28	8.7YR	5.32/3.32	-	36.77
	5	50.77	7.54	17.97	8.6YR	4.98/3.12	3.61	38.97
	10	50.08	7.72	17.82	8.4YR	4.91/3.12	4.31	39.55
	20	48.96	7.88	17.40	8.2YR	4.81/3.07	5.50	40.39
	30	48.44	8.27	17.57	8.0YR	4.76/3.13	5.96	41.00
	40	47.99	8.59	17.72	7.8YR	4.71/3.18	6.39	41.53
S7 (Na ₂ CO ₃) (3 g)	50	47.82	8.86	17.79	7.7YR	4.70/3.21	6.58	41.76
	60	47.07	9.15	17.92	7.5YR	4.63/3.25	7.33	42.54
	70	46.84	9.19	17.70	7.4YR	4.60/3.23	7.60	42.67

(S14~S15)는 증가한다. V값은 모두 감소하나 (S1~S9)의 감소 폭이 작고, (S10~S15)의 감소폭은 크다. C는 변동이 작지만 (S1~S9)에서 감소를, (S10~S15)는 증가를 보이고 있다. 이로 인하여 Table 5에서 보이는 바와 같이 면셀 색상은 적색이 증가하는 방향으로 발색되어 (S1~S9)는 적색증가폭이 적고, (S10~S15)는 크다. 또 (S1~S9)에서는 동일알칼리의 농도가 낮을수록 적색 증가폭이 크게 나타났다. 결국 염기성이 큰 시료의 높은 농도 시료는 황색기미가 많은 YR계로, 낮은 농도와 (S10~S15)는 적색기미가 많은 YR계의 색상으로 발색됨을 알 수 있다.

이러한 변화들이 종합된 색차의 변화를 보면, (S1~S9)에서 동일 알칼리에서는 알칼리 농도가 높은 시료가 색차의 변화가 적다는 것을 알 수 있다.

그런데 시료그룹 내의 저 농도인 S1, S4, S7의 색차변화는 각각 17.88, 24.49, 27.44를 나타내 알칼리 발색 후의 열 발색에서도 많은 변화를 가짐을 볼 수 있다. 또 (S10~S15)에서 (S10~S12)는 H시료의 발색 변화(25.26)를 넘어서는 30.05~34.58을 나타내

Table 5. Continued

Sample	Time (Min)	L* a* b*			H V/C	1)ΔEa*b* 2)ΔEa*b*	
S7 (K ₂ CO ₃) (1 g)	0	67.33	4.86	13.49	8.5YR 6.62/2.27	-	22.29
	5	55.05	7.01	9.92	4.0YR 5.38/2.20	12.97	31.98
	10	51.36	7.59	9.43	3.1YR 5.02/2.25	16.70	35.43
	20	47.74	8.37	9.41	2.6YR 4.67/2.31	20.32	39.02
	30	45.77	8.69	9.43	2.5YR 4.48/2.32	22.27	40.97
	40	43.64	9.06	9.52	2.4YR 4.27/2.35	24.38	43.10
	50	42.84	9.47	9.78	2.3YR 4.20/2.42	25.19	44.00
	60	41.86	9.72	9.98	2.4YR 4.11/2.45	26.17	45.03
S8 (K ₂ CO ₃) (2 g)	0	60.46	5.28	16.50	9.4YR 5.93/2.69	-	29.58
	5	54.54	6.03	14.41	8.3YR 5.34/2.53	6.32	33.83
	10	53.33	6.39	13.90	7.9YR 5.22/2.51	7.67	34.78
	20	49.71	7.40	13.99	7.1YR 4.87/2.63	11.24	38.30
	30	48.69	7.86	14.01	6.7YR 4.77/2.68	12.30	39.34
	40	47.43	8.30	14.26	6.4YR 4.65/2.74	13.56	40.67
	50	47.31	8.62	14.47	6.2YR 4.64/2.81	13.72	40.92
	60	46.39	8.98	14.52	6.0YR 4.55/2.84	14.68	41.86
S9 (K ₂ CO ₃) (3 g)	0	54.71	7.44	19.53	8.9YR 5.37/3.31	-	36.36
	5	49.87	8.15	18.71	8.4YR 4.90/3.27	4.96	40.21
	10	48.30	8.58	18.23	8.0YR 4.74/3.24	6.64	41.46
	20	47.00	9.13	18.21	7.6YR 4.62/3.28	8.00	42.72
	30	46.29	9.62	18.25	7.2YR 4.55/3.34	8.79	43.47
	40	45.31	9.99	18.19	7.0YR 4.46/3.36	9.83	44.40
	50	44.69	10.33	18.29	6.8YR 4.40/3.40	10.50	45.07
	60	44.84	10.46	18.35	6.7YR 4.41/3.43	10.39	44.99
	70	43.73	10.64	18.22	6.5YR 4.31/3.42	11.51	45.97

알칼리 발색 후에도 열 발색에서 변화 폭이 크게 나타났고, (S13~S15)는 알칼리 농도의 차이에도 불구하고 22.38~23.49를 나타내 농도 차이에 따른 변화가 거의 나타나지 않았다.

발색이 진행됨에 따른 a*, b*값의 변화를 Fig. 2에, 또한 V, C값의 변화를 Fig. 3에 도시 시각화 하였다.

3.2.1. 염기성이 상대적으로 큰 알칼리 발색(S1~S9) 후의 열 발색

Fig. 2에서 알칼리 발색으로 H시료에 비해 b*값이 큰 (S1~S9)는 열 발색이 진행됨에 따라 b*값이 감소하면서 a*값이 증가하고 있다. 동일 알칼리(S1~S3), (S4~S6), (S7~S9)그룹 내에서는 알칼리 농도가 높은 시료가 a*, b*값의 변화 폭이 좁게 나타났다. 따라서 그룹 내의 낮은 알칼리 농도 시료인 S1, S4, S7은 변화폭이 넓게 나타나 발색이 상대적으로 많이 일어남을 보여 준다. 특히 강알칼리 시료 S2, S3과 약알칼리이지만 농도가 높은 S6은 변화의 폭이 매우 좁아 색 변화가 잘 일어나지

Table 5. Continued

Sample	Time (Min)	L* a* b*			H V/C	1)ΔEa*b* 2)ΔEa*b*	
S10 CH ₃ CO ONa (1 g)	0	72.83	4.04	8.99	7.3YR 7.16/1.63	-	15.21
	5	63.31	7.72	9.21	2.8YR 6.21/2.27	10.21	24.44
	10	59.40	8.70	9.27	2.0YR 5.82/2.44	14.22	28.25
	20	54.38	9.71	9.12	1.1YR 5.32/2.62	19.30	33.08
	30	51.89	10.30	9.47	1.0YR 5.07/2.75	21.86	35.64
	40	48.36	10.95	9.33	0.5YR 4.73/2.80	25.43	39.06
	50	47.21	11.25	9.76	0.7YR 4.62/2.84	26.63	40.32
	60	45.29	11.54	9.68	0.6YR 4.44/2.84	28.55	42.17
S11 CH ₃ CO ONa (2 g)	0	71.95	4.06	9.32	7.4YR 7.07/1.67	-	16.10
	5	59.50	7.44	8.28	2.2YR 5.82/2.13	12.94	27.50
	10	54.46	8.25	7.99	1.3YR 5.32/2.27	18.03	32.32
	20	49.38	9.15	7.97	0.6YR 4.82/2.39	23.18	37.34
	30	46.87	9.75	8.32	0.6YR 4.58/2.46	25.74	39.94
	40	43.92	9.88	8.13	0.6YR 4.30/2.40	28.65	42.74
	50	42.47	10.28	8.46	0.7YR 4.16/2.45	30.14	44.28
	60	40.94	10.39	8.57	0.8YR 4.01/2.44	31.66	45.79
S12 CH ₃ CO ONa (3 g)	0	70.82	3.87	9.57	7.8YR 6.96/1.67	-	17.10
	5	56.40	7.09	7.41	1.7YR 5.51/2.00	14.93	30.07
	10	51.41	7.80	6.99	0.7YR 5.02/2.12	19.97	34.90
	20	46.25	8.58	7.04	0.3YR 4.52/2.15	25.14	40.03
	30	43.37	9.05	7.33	0.5YR 4.24/2.18	28.02	42.95
	40	41.04	9.21	7.47	0.7YR 4.02/2.16	30.33	45.26
	50	39.28	9.40	7.72	0.8YR 3.85/2.18	32.07	47.03
	60	37.90	9.48	7.88	1.0YR 3.72/2.19	33.44	48.41
	70	36.72	9.33	7.87	1.2YR 3.61/2.15	34.58	49.52

Fig. 2. Color plot of cotton fabrics dyed with persimmon extract (H) and with mixing solution of persimmon extract and alkali according to time (for 70 min.) by heating color developing method at 140°C.

Table 5. Continued

Sample	Time (Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1)ΔEa*b*	2)ΔEa*b*
S13 CH ₃ CO ONH ₄ (1 g)	0	73.80	4.22	9.14	7.0YR	7.26/1.69	-	14.60
	5	67.33	8.14	11.24	4.0YR	6.62/2.55	7.85	22.07
	10	64.51	9.37	11.61	3.2YR	6.34/2.79	10.91	24.97
	20	61.30	10.46	11.77	2.4YR	6.01/2.98	14.22	28.09
	30	58.79	11.15	11.93	2.1YR	5.77/3.11	16.77	30.53
	40	56.24	11.90	12.08	1.7YR	5.51/3.25	19.39	33.04
	50	55.42	12.02	12.28	1.8YR	5.43/3.28	20.21	33.87
	60	53.98	12.31	12.29	1.6YR	5.29/3.33	21.64	35.23
S14 CH ₃ CO ONH ₄ (2 g)	0	72.27	4.57	9.00	6.4YR	7.11/1.72	-	15.81
	5	66.11	8.01	11.05	4.0YR	6.49/2.49	7.35	22.91
	10	63.05	9.15	11.26	3.2YR	6.19/2.70	10.54	25.94
	20	59.49	10.17	11.29	2.4YR	5.83/2.87	14.14	29.34
	30	57.36	10.60	11.39	2.2YR	5.62/2.96	16.26	31.37
	40	54.94	11.54	11.89	1.9YR	5.39/3.16	18.90	33.98
	50	54.36	11.65	12.25	2.1YR	5.33/3.21	19.53	34.65
	60	52.75	11.82	11.93	1.8YR	5.17/3.20	21.03	36.03
S15 CH ₃ CO ONH ₄ (3 g)	0	72.08	4.51	9.29	6.8YR	7.09/1.74	-	16.10
	5	65.35	8.24	11.05	3.8YR	6.42/2.53	7.89	23.62
	10	62.63	9.35	11.37	3.1YR	6.15/2.74	10.82	26.41
	20	59.53	10.35	11.54	2.4YR	5.84/2.93	14.02	29.46
	30	56.84	10.95	11.63	2.1YR	5.57/3.04	16.71	32.03
	40	54.95	11.59	11.88	1.8YR	5.39/3.17	18.72	33.99
	50	54.26	11.66	12.11	2.0YR	5.32/3.20	19.41	34.70
	60	52.73	11.95	11.93	1.7YR	5.17/3.23	20.90	36.09
	70	51.19	12.13	11.85	1.5YR	5.01/3.25	22.38	37.50

않음을 나타낸다. S9도 색변화의 폭이 앞 시료보다는 넓지만 변화가 적은 편에 속한다.

Fig. 3에서 V, C값의 변화를 보면, 열 발색이 진행됨에 따라 H시료가 V값 감소, C값 증가의 방향으로 크게 변화하는데 비해 이 그룹 시료는 V값은 H시료보다 적게 감소하면서 C값이 매우 적은 증감으로 인하여 표면색의 변화는 주로 V값의 변화에 기인한다. 앞에서와 마찬가지로 경향으로 그룹 내의 낮은 알칼리 농도 시료인 S1, S4, S7은 변화폭이 넓게 발색하고 있고, 강알칼리인 S2와 높은 농도인 S3, S6, S9는 좁은 범위에서 발색하고 있어 결국 색 변화가 적다는 것을 의미한다.

한편, 알칼리 종류와 농도에 따른 열 발색의 추이를 구체화하기 위해 H시료와 비교하는데 있어서 열 발색 진행에 따른 1)ΔEa*b* (염색된 직물에 대한 색차)의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

이것은 염색직물에 대한 색차의 변화를 나타낸 것이기 때문

Table 6. Change values of ΔL*, Δa*, Δb*, ΔEa*b*, ΔV, ΔC after color developing by heating color developing method for 70min. at 140°C

Sample	ΔL*	Δa*	Δb*	1)ΔEa*b*	ΔV	ΔC
H	↓ 23.12	↑ 9.58	↑ 3.44	25.26	↓ 2.3	↑ 1.92
S1	↓ 17.16	↑ 3.47	↓ 3.11	17.88	↓ 1.69	↓ 0.03
S2	↓ 6.36	↑ 1.20	↓ 1.95	6.76	↓ 0.61	↓ 0.20
S3	↓ 4.62	↑ 0.35	↓ 0.17	4.64	↓ 0.46	↓ 0.07
S4	↓ 23.79	↑ 3.95	↓ 4.25	24.49	↓ 2.35	↓ 0.06
S5	↓ 12.90	↑ 3.10	↓ 1.94	13.41	↓ 1.27	↑ 0.06
S6	↓ 7.29	↑ 1.45	↓ 1.58	7.60	↓ 0.72	↓ 0.09
S7	↓ 26.76	↑ 4.87	↓ 3.61	27.44	↓ 2.64	↓ 0.15
S8	↓ 15.80	↑ 3.89	↓ 2.02	16.40	↓ 1.54	↑ 0.14
S9	↓ 10.98	↑ 3.20	↓ 1.31	11.51	↓ 1.06	↑ 0.11
S10	↓ 29.10	↑ 7.49	↑ 0.54	30.05	↓ 2.87	↑ 1.16
S11	↓ 32.42	↑ 6.22	↓ 0.88	33.02	↓ 3.19	↑ 0.72
S12	↓ 34.10	↑ 5.46	↓ 1.70	34.58	↓ 3.35	↑ 0.48
S13	↓ 21.74	↑ 8.38	↑ 3.00	23.49	↓ 2.16	↑ 1.68
S14	↓ 20.95	↑ 7.53	↑ 2.90	22.45	↓ 2.08	↑ 1.53
S15	↓ 20.89	↑ 7.62	↑ 2.56	22.38	↓ 2.08	↑ 1.51

↓: decreased according to color developing process duration

↑: increased according to color developing process duration

Fig. 3. Changes of plotted in the Munsell V-C chart of cotton fabrics dyed with persimmon extract (H) and with mixing solution of persimmon extract and alkali according to time (for 70 min.) by heating color developing method at 140°C.

에 이 변화는 열 발색 효과의 크기를 나타내고 열 발색의 효과가 작다는 것은 알칼리 발색 후 변색이 적다는 것이며, 이 값이 크다는 것은 변색이 많이 된다는 뜻이다. 따라서 이 색차 값이 H시료보다 클수록 알칼리의 작용이 발색을 촉진했다는 뜻에서 발색촉진제 의미를 가진다. 또 색차값이 H시료보다 작을수록 변색(발색)이 적게 되는 것이어서 알칼리 발색만으로 발색이 완료된다는 의미에서 알칼리 발색제라 말할 수 있다. 알칼리 발색의 관점에서 본다면 두 가지 의미를 갖는 적절한 알

Fig. 4. Effect of alkali mixing on $\Delta E_{a^*b^*}$ of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to time by heating color developing method at 140°C.

칼리의 농도를 찾는다면, 한 가지는 추후 발색으로 인한 변색이 적게 일어나기 때문에 바로 제품에 투입할 수 있는 알칼리 발색제의 본래 의미를 가지고, 다른 하나는 추후 발색을 촉진하여 동일 농도에 이르는데 시간이 적게 걸리게 되고 또한 농색을 얻을 수 있기 때문에 감즙의 발색 촉진제의 의미를 가지는 두 가지 측면으로 볼 수 있다. 물론 알칼리 발색 자체가 즉시 발색을 하기 때문에 발색을 촉진하는 의미를 내포하고 있지만 여기에서는 더욱 적극적인 의미에서이다. Fig. 4의 (a)의 경우, 이 그룹에서 알칼리 농도가 낮은 S1은 열 발색이 진행됨에 따라 계속 조금씩 발색이 더하여지고 있고 열 발색의 정도가 H시료에 가까운 값을 가지므로 발색을 촉진하는 효과를 나타내고 있다. 그런데 S2, S3은 변화가 적으면서 작은 값을 가져 변색이 적은 것을 알 수 있다. 따라서 알칼리 발색만으로 모든 발색이 거의 끝나게 되는 알칼리 발색제의 의미에 가깝게 간다고 할 수 있다.

(b)의 경우, 그룹에서 알칼리 농도가 낮은 S4는 발색 초기에 H시료를 능가하는 발색을 보이고 있고, 발색 종결 시 H시료와 거의 같은 값을 가지므로 알칼리 발색 후 열 발색에서의 색차가 H시료만큼 생긴 것을 나타내고 있다. 따라서 발색 촉진제의 의미가 있다. S6은 앞의 S2만큼 발색이 적게 나타나 알칼리 발색제의 의미가 있다.

(c)의 경우, 이 그룹에서 알칼리 농도가 낮은 S7은 H시료를 능가하는 색차를 보이고 있어 발색 촉진의 의미를 가지고, 농

도가 높은 S9는 앞의 S2, S3, S6보다 약간 크게 나타났다.

위의 결과들을 보면 이 실험의 조건에서 각 그룹의 알칼리 농도 1g의 낮은 농도 시료는 높은 농도의 시료에 비해 열 발색에 의한 색차변화가 크게 나타나 발색 촉진의 역할을 하고 농도가 높아질수록 변색에 의한 색차가 적게 나타나 발색제 역할을 하는 것으로 나타났다. 이는 알칼리의 작용(종류 및 농도)이 감즙의 산화 작용을 충분히 진행시켰을 때와 그렇지 못할 때의 차이에서 오는 결과라고 생각된다.

3.2.2. 염기성이 상대적으로 작은 알칼리 발색(S10~S15) 후의 열 발색

Fig. 2에서 (S10~S12)는 열 발색이 진행되는 동안 H시료의 아래 부분에 위치하면서 변화하고 있어서 H시료에 비하여 b^* 값이 작은 상태에서 a^* 값의 증가를 보이고 있는데 Fig. 3에서 V값이 H시료보다 더 낮아 어두운 적색기미를 가진 색으로 발색되고 있어 Table 5에 표시된 바와 같이 70분 발색에서 0.6~1.2YR로 전체 시료 중에서 가장 적색기미를 갖는 특색이 있다. Table 6에서 알 수 있는 바와 같이 알칼리 농도가 큰 시료일수록 L^* 값 감소폭이 증가하고 a^* 값 증가 폭이 작아지며 b^* 값의 변화가 미미한데 색차가 크게 나타난 것은 L^* 값의 감소가 주 역할을 한 셈이어서 어둡고 짙은 색으로 발색되는 결과를 보이고 있다.

(S13~S15)는 열 발색이 진행되는 동안 Fig. 2, Fig. 3,

Table 5에서 나타난 것처럼 H시료와 거의 유사한 발색 경로를 가지고 알칼리 농도의 증가에도 별다른 경로가 나타나지 않아 알칼리 발색으로 얻는 효과는 없는 것으로 생각된다.

Fig. 4의 (d)에 도시한 것에서 (S10~S12)는 모두 H시료보다 열 발색으로 인한 큰 색차 값을 가지고 있고, 알칼리 농도가 클수록 발색의 효과가 큰 것으로 나타나 있다. 초기 알칼리 발색 시의 색차가 H시료에 비해 약간 높은 값을 가졌는데 연이은 열 발색에 의한 색차가 H시료보다 훨씬 높은 값을 가지고 있으므로 이 결과는 발색 촉진의 의미가 가장 크게 나타난 그룹이다. 반면에 (S13~S15)는 색차 값이 H시료에 근접되어 발색 유도가 되었지만 초기 알칼리 발색 시의 색차가 H시료에 비해 약간 높은 값을 가지는데 불과하였으므로 최종 색차는 H시료와 색상이나 색 농도나 모두 유사한 값을 가지고 있기 때문에 알칼리 발색제의 효과나 촉진제의 역할이 없는 것으로 판단된다.

3.3. 알칼리 종류와 농도가 알칼리 발색과 열 발색에 미치는 효과

알칼리 종류와 농도에 따른 열 발색 효과를 색차 측면에서 구체화하기 위해 H시료와 비교하는데 있어서 알칼리 발색과 열 발색에 따른 표면색 효과인 색차, 즉 $2\Delta E_{ab}^*$ (염색하기 전의 백색 직물에 대한 색차)의 변화를 Fig. 5에 도시하였으며, 열 발색 전(알칼리 발색), 후의 색차 차이가 열 발색 효과이다. 즉 두 가지 효과의 성격에 따라 최종적으로는 두 색차의 차이가 작으면 알칼리 발색 후 변색이 적다는 뜻이므로 알칼리 발색만으로도 공정을 끝낼 수 있는 알칼리 발색제로서의 성격을 가진다. 반면에 색차의 차이가 크면 클수록 알칼리 발색 후 발색이 크게 일어난다는 의미이므로 알칼리 발색 촉진제 효과로 나누어 볼 수 있다.

전반적으로 알칼리 발색에 있어서는 모든 알칼리 시료는 알칼리의 영향으로 H시료보다 높은 값을 가지고 있다. 염기성이 비교적 큰 시료인 S1~S9에서 큰 값을 가지고 있고 같은 종류의 알칼리에서는 농도가 클수록 큰 값을 지니는 반면에 염기성이 비교적 약한 시료인 S10~S15는 농도의 증가에도 작은 값을 가지고 있어서 알칼리 발색제의 효과는 없는 것으로 생각된다. 한편, 알칼리 발색 색차 값이 H시료의 최종 발색 값 이상이고 변색이 적게 일어나 색차차이가 작은 S2, S3, S6, S9는 알칼리 발색제의 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다. 이들은 각 그룹 중의 알칼리 농도가 높은 시료들이다. 특히 알칼리 발색 효과가 큰 S2, S3에 주목해 보면 강알칼리이기 때문에 알칼리 발색 완성도가 가장 높은 것으로 생각된다. 이에 착안해 보면 발색 공정을 거치지 않는 일반 염료처럼 감염색에 있어서도 발색공정없이 염색공정으로 완료되는 감염의 일반 염료화의 조건을 암시하는 것으로 보여 진다. 다른 한편으로, 알칼리 발색 색차 값이 H시료의 초기발색 값 이상이고 변색이 크게 일어나 색차차이가 값이 매우 커서 H시료의 최종 색차보다 훨씬 많이 발색된 S10, S11, S12는 알칼리 발색 촉진제라 할 수 있을 것으로 생각된다. 염기성이 큰 시료 중에서는 S1, S4, S7이 속한

Fig. 5. Effect of alkali mixing on ΔE_{a*b}^* of cotton fabrics dyed with per-simmon extract before and after heating color developing for 70 min. at 140°C.

그룹 내에서 농도가 가장 낮은 시료로서 촉진제의 범주에 넣을 수 있겠고, 중간 농도인 S5, S8은 앞에서 규정한 범위로 본다면 발색제와 촉진제의 중간쯤 되는 것으로 나타났다.

위의 결과에서 본다면 알칼리의 종류나 농도가 염기성이 큰 것은 발색제의 성격으로, 염기성이 약한 조건은 발색촉진제의 성격이 나타나는 것이라 생각된다. 이것은 알칼리의 산화발색 완성도와 관련된 것으로 보인다. 또 시료 중 알칼리 발색제의 역할에 따른 최종 발색 표면색은 H시료와 비교하여 YR계의 범주에서 황색 기미를 가진 어두운 짙은 색(황적색계)을 나타냈고, 발색 촉진제의 역할에 따른 발색 역시 YR계의 범주에서도 적색기미를 많이 가진 어두운 짙은 색(적황색계)을 나타내어 색상의 다양화라는 측면에서 선택의 폭을 넓게 하고 있다.

3.4. 발수성의 변화

감염 염색물은 건조하는 과정에서 염료분자가 중합으로 커지게 되어 피막을 형성하면서 고착되며 일광 등의 작용으로 산화 중합을 촉진하기 때문에 발색을 진행할수록 촉감이 뽀뽀하게 되는 현상은 감염 염색의 특징으로 잘 알려진 사실이다. 이때 피막형성과 산화 중합이 일어나 물에 대한 용해도가 감소하기 때문에 발수성(허만우 외, 2008)도 동시에 발생하는 것이 보통이다. 따라서 다른 염료와 복합염색을 할 때는 발색 진행을 너무 많이 하지 않아야 하는 이유이다. 한편, 발수성이 발생되지만 감염 염색 직물을 오븐 밸런스 법을 이용하여 흡수성의 지표로 수분율(moisture regain)을 측정한 결과 감염 염색 후 흡수성이 증가되어 보습효과를 나타낸다는 보고도 있다(고은숙, 이혜선, 2003). 여기에서 알칼리 발색 후 열 발색의 결과에서 발수도의 변화 경향을 검토하기 위해 일반적인 스프레이 법으로 평가한 결과 H시료와 염기성이 낮은(S10~S15)그룹이 발수도 50으로 나타났고 염기성이 상대적으로 높은(S1~S9)그룹은 0으로 나타났다. 세부조건은 다르지만, 본 실험에서 알칼

리 영향이 적은 시료의 경우, 선행연구(박순자, 1995; 허만우 외, 2008)에서 감즙 1회 염색시의 발수도 50, 2~5회 염색시 70의 발수도 성적을 보인 것과 동일한 결과를 나타내었지만 알칼리발색의 영향이 큰 시료의 경우 0의 발수도로 나타나 시료 간의 분별을 할 수 없었다. 이에 알칼리 발색의 특성을 좀 더 미세하게 검토하기 위해 발수성과 흡수성의 상관관계에 착안하여 흡수성 측정방법 중의 적하법에 준하여 0.1 ml 미만의 물방울을 시료에 떨어뜨리고 시료 표면에 흡수되어 물의 반사가 적어질 때까지 시간을 체크하였다. Fig. 6에는 10분 후의 상태의 사진을 나타낸 것이다.

Fig. 6에서 S2, S3, S6은 완전히 흡수된 상태이고, S1, S5, S9는 적게 퍼진 상태를 보이고 있다. 그런데 세부적으로는 S2, S3, S6은 30초 이내, S5와 S9는 87초, S1, S8은 270초에서 물방울이 직물에 흡수되어 표면반사가 적어졌다. 그러나 흡수 후의 퍼짐성에는 차이가 나타나고 있다. 또 H시료와 함께 S4, S7, S10~S15는 10분 후에도 그림에서처럼 물방울을 유지하고 있음을 알 수 있다.

이상의 결과에서 본다면, 대체적으로 앞에서 논의했던 알칼리 발색제 성격이 강한 시료는 발수성이 거의 없거나 떨어지고 발색 촉진제 성격이 있는 시료는 H시료와 같이 발수성을 어느 정도 유지하는 것으로 판단된다. 감즙 탄닌은 알칼리의 작용으로 분해하면 phloroglucin과 gallic acid를 생성(化學大辭典編纂委員會(編), 1989)한다는 것을 감안하면, 알칼리의 작용이 충분히 많이 된 시료는 탄닌 구조의 변동으로 축합 탄닌의 성질을 일부 잃어버렸기 때문으로 생각된다. 이로 인하여 열 발색의 영향을 적게 받았을 것으로 추측된다. 반면에 알칼리의 영향이 적었다고 보여 지는 시료는 발수성을 어느 정도 유지함을 알 수 있다. 결국 알칼리의 종류나 농도에서 알칼리의 영향을 받는 정

도가 크면 발수성이 없어지고 감즙 특성에서 일반 염료화 특성으로 변화되어 가는 것으로 보여 진다.

4. 결 론

본 연구에서는 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 초산나트륨, 초산암모늄의 5가지 알칼리를 선택하고 이를 각각 감즙 100 ml 당 1, 2, 3g의 세 종류의 농도로 혼합한 염색욕에서 면직물을 염색하여 알칼리 발색을 시도한 후, 알칼리 발색의 특성을 파악하고 이를 더욱 명확하게 하고자 열 발색을 하였다. 이 과정에서 표면색의 변화를 중심으로 알칼리의 종류와 농도가 알칼리 발색과 열 발색에 미치는 영향을 감즙 면직물의 열 발색 기준시료와 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

알칼리 발색에서 색차와 ΔL^* 값의 변동을 기준으로 했을 때, 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g, 탄산칼륨 3g 혼합 시료는 알칼리 발색만으로 기준 열발색 시료의 70분에 상당되는 발색을 나타내었고 초산나트륨, 초산암모늄 시료는 5분에 해당되는 발색을 보여 알칼리의 종류와 농도에 따라 발색의 정도가 다르게 나타났다.

알칼리 발색 후 열 발색시의 색차기준 측면에서, 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g, 탄산칼륨 3g 혼합 시료는 알칼리 발색만으로 기준 열발색 시료(H)의 색차 값보다 크게 나타나 이후 이루어지는 열 발색에서 색변화가 적게 나타난 것이므로 이들 알칼리 농도는 알칼리 발색제 성격으로 판단하였다. 또 초산나트륨 1g, 2g, 3g는 알칼리 발색으로 기준 열발색 시료(H)의 초기발색보다 약간 높은 발색을 보였으나 열 발색에서는 기준발색 시료(H)의 최종보다 훨씬 높은 열 발색이 유도되었기 때문에 초산나트륨은 발색 촉진제의 역할로 판단된다.

또 알칼리 발색제는 황색계가 많은 YR계의 황적색계로 발색되었으며 저 농도일수록 적색이 많아지는 경향을 보였고, 발색 촉진제는 적색이 짙어지는 YR계의 적황색계로 발색되었다.

발수성은 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g 발색제시료가 30초 이내에 물방울을 완전히 흡수하여 발수성이 매우 적었으며, 발색촉진제는 기준시료와 마찬가지로 10분까지도 그대로 유지하였다. 염기성이 높은 시료는 발수성을 잃어버리고 염기성이 낮아수록 발수성은 유지되는 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 알칼리 발색제 성격은 즉시 발색이 되지만 이 후 변색이 적기 때문에 단시간에 기계에 의한 대량염색을 하기 위한 대체발색이 될 수 있는 가능성을 확인하였으며, 감즙의 일반 염료화하는 방법으로 적용할 수 있는 결과라고 생각된다. 또 초산나트륨 발색촉진제의 적용은 어둡지만 적색이 짙은 색이 얻어지기 때문에 발색제의 적용과 함께 색상의 다양화라는 측면에서도 선택의 폭을 넓혀 주는 것이라 생각된다. 앞으로 세탁견뢰도 등의 견뢰도의 문제나 염착성 향상을 위한 반복염색의 효과 등의 문제에 대한 연구가 진행되어야 산업화에 있어서 실용적인 현장성을 더욱 가질 것으로 사료된다.

Fig. 6. Photograph of water marks after 10 min. water drop.

감사의 글

본 논문은 (주)네이처팜과 (주)엠에스씨의 2011년 연구지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 고은숙, 이해선. (2003). 감즙염색이 직물의 태에 미치는 영향. *한국의류학회지*, 27(8), 883-891.
- 김옥수, 장정대. (2009). 감 추출물로 염색한 레이온직물의 열처리에 의한 발색효과. *한국의류산업학회지*, 11(6), 961-967.
- 남윤자, 홍명화. (1986). 제주도 갈옷의 위생적 특성에 관한 연구. *경희대학교 논문집*, 15, 43-49.
- 박덕자. (1998). *매염제와 자외선을 처리한 직물의 감즙 염색*. 제주대학교 대학원 석사학위논문.
- 박순자. (1995). 감즙 염색포의 물리·화학적 성질에 관한 실험적 연구. *한국의류학회지*, 19(6), 955-967.
- 이혜자, 한영숙. (2004). 패딩과 자외선조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제2보)-감즙 염색 견직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(7), 882-891.
- 윤석한. (2009). 천연염색의 이해(증보판). 전성기 (편), *감 천연염색 기술동향 및 산업화 제안* (pp. 225-232). 대구: 한국염색기술연구소.
- 임용진. (2000). 천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술 개발. 산업기반기술 개발사업보고서(산업자원부), pp. 256-260, pp. 367-368, pp. 416-420, pp. 423-424, pp. 429-430.
- 장흥기, 김선호, 박윤집, 김태춘, 박용서, 조자용, 최정락, 허복구. (2007). 자연일광과 자외선 조사가 감즙으로 염색한 견, 인견 및 면직물의 발색에 미치는 영향. *원광대학교 생명자원과학연구소 논문집*, 29, 41-54.
- 정종석, 박지선, 김태경. (2008). 감탄닌 추출물의 열 발색 공정에 의한 면직물 염색. *한국염색가공학회지*, 20(3), 25-30.
- 한영숙, 이혜자, 유혜자. (2004). 패딩과 자외선조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제1 보)-감즙 염색 면직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(6), 795-806.
- 한영숙. (2005). 감즙과 감즙염색 면직물의 항균성. *대한가정학회지*, 43(3), 119-129.
- 한영숙, 유혜자, 이혜자. (2006). 감즙과 양과검질 추출액을 이용한 혼합염색의 특징. *한국의류학회지*, 30(1), 115-124.
- 허만우, 배정숙, 안선영. (2008). 감즙에 의한 견직물의 염색성과 기능성. *한국의류산업학회지*, 10(6), 1036-1044.
- 化學大辭典編纂委員會(編). (1989). *化學大辭典*. 第二卷. 東京: 共立出版, p. 320.
- F. Nakatsubo, K. Enokita, K. Murakami, K. Yonemori, A. Sugiura, N. Utsunomiya, S. Subhadrabandhu. (2002). Chemical structure of the condensed tannins in the fruits of *Diospyros* species. *J Wood Sci*, 48, 414-418.
- Matsuo T, Ito S. (1978). The chemical structure of kaki-tannin from immature fruit of the persimmon(*Diospyros kaki* L.). *Agric Biol Chem*, 42, 1637-1643.

(2011년 9월 29일 접수/ 2011년 12월 14일 1차 수정/
2011년 12월 22일 2차 수정/2011년 12월 22일 게재확정)